






## Method for making impact resistant molding compositions

**Patent number:** DE3329765  
**Publication date:** 1985-02-28  
**Inventor:** ARNDT PETER JOSEPH DIPL ING DR (DE); LUDWIG WALTER (DE); MUNZER MANFRED DIPL CHEM DR (DE); SIOL WERNER DIPL CHEM DR (DE); WENZEL FRANZ DR (DE)  
**Applicant:** ROEHM GMBH (DE)  
**Classification:**  
- international: C08F220/14; C08F220/18; C08F265/04; C08F265/06; C08L33/06; C08L51/00; C08F2/12; C08F2/38  
- european: C08F265/04  
**Application number:** DE19833329765 19830818  
**Priority number(s):** DE19833329765 19830818

**Also published as:**

 US4521567 (A)  
 JP60060119 (A)  
 GB2148908 (A)  
 FR2550793 (A)  
 IT1179059 (B)

**Report a data error he**

Abstract not available for DE3329765

Abstract of corresponding document: **US4521567**

A method for making impact resistant molding compositions wherein a hard phase having a glass transition temperature above 25 DEG C. and consisting principally of methyl methacrylate is polymerized at least partially in a first stage, following which the monomers of a rubbery phase whose polymers have glass transition temperature below 25 DEG C. are added in a second stage and the polymerization is carried to completion, polymerization of the hard phase in the first stage being performed in a presence of an oil soluble free radical initiator and of an organosulfur chain transfer agent having at least two thiol groups in the molecule, and polymerization of the monomers of the rubbery phase in the second stage being carried out with graft crosslinkers in the presence of the previously formed hard phase.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



DEUTSCHES  
PATENTAMT

Offenlegungsschrift  
DE 3329765 A1

21 Aktenzeichen: P 33 29 765.7  
22 Anmeldetag: 18. 8. 83  
43 Offenlegungstag: 28. 2. 85

51 Int. Cl. 3:  
C08 F 220/14  
C 08 F 220/18  
C 08 F 265/04  
C 08 F 265/06  
C 08 L 33/06  
C 08 L 51/00  
C 08 F 2/12  
C 08 F 2/38

DE 3329765 A1

71 Anmelder:  
Röhm GmbH, 6100 Darmstadt, DE

72 Erfinder:  
Arndt, Peter Joseph, Dipl.-Ing. Dr., 6104  
Seeheim-Jugenheim, DE; Ludwig, Walter; Munzer,  
Manfred, Dipl.-Chem. Dr., 6140 Bensheim, DE; Siol,  
Werner, Dipl.-Chem. Dr.; Wenzel, Franz, Dr., 6100  
Darmstadt, DE

Behördeneigentlich

54 Verfahren zur Herstellung schlagzäher Formmassen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von schlagzähen Formmassen durch zweistufige Polymerisation, wobei in einer ersten Stufe eine Hartphase A) mit einer Glas-temperatur  $T_g > 25^\circ\text{C}$ , bestehend aus 70 bis 100 Gew.-% Methylmethacrylat und 0 bis 30 Gew.-% eines Acrylsäure-esters eines aliphatischen Alkohols mit 1 bis 8 Kohlenstoff- atomen oder/und eines Methacrylsäureesters eines Alko- hols mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer anderer, mit diesen Estern copolymerisierba- ren Vinylmonomeren, zumindest teilweise polymerisiert wird und nachfolgend in einer zweiten Stufe die Monomeren der Zähphase B), deren Polymerisate eine  $T_g$  von  $< 25^\circ\text{C}$  besitzen, zugesetzt werden und die Polymerisation zu Ende geführt wird, unter Durchführung der Polymerisation der Hartphase A) in erster Stufe in Gegenwart a) eines öllösli- chen Radikal-Initiators und b) eines organischen Schwefel- reglers mit mindestens zwei Thiolgruppen im Molekül und der Polymerisation der Monomeren der Zähphase B) in zwei- ter Stufe unter Verwendung von Pfropfvernetzern in Anwe- senheit der zuerst gebildeten Hartphase.

DE 3329765 A1

## Verfahren zur Herstellung schlagzäher Formmassen

### Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von schlagzähen Formmassen durch zweistufige Polymerisation, wobei in einer ersten Stufe eine Hartphase A) mit einer Glastemperatur  $T_g > 25^\circ\text{C}$  bestehend aus 70 bis 100 Gew.-% Methylmethacrylat und 0 bis 30 Gew.-% eines Acrylsäureesters  
10 eines aliphatischen Alkohols mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder/und eines Methacrylsäureesters eines Alkohols mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer anderer, mit diesen Estern copolymerisierbaren Vinylmonomeren zumindest teilweise polymerisiert wird und nachfolgend in einer  
15 zweiten Stufe die Monomeren der Zähphase B), deren Polymerisate eine  $T_g$  von  $< 25^\circ\text{C}$  besitzen, zugesetzt werden und die Polymerisation zu Ende geführt wird,

20 dadurch gekennzeichnet,

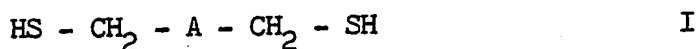
daß die Polymerisation der Hartphase A) in der ersten Stufe in Gegenwart a) eines öllöslichen Radikal-Initiators und b) eines organischen Schwefelreglers mit  
25 mindestens zwei Thiolgruppen im Molekül, und daß die Polymerisation der Monomeren der Zähphase B) in der zweiten Stufe unter Verwendung von Pffropfvernetzern in Anwesenheit der zuerst gebildeten Hartphase erfolgt.

30

2. Verfahren zur Herstellung von schlagzähen Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der Hartphase A) in wäßriger Medium in Form einer Perlpolymerisation erfolgt.  
5
3. Verfahren zur Herstellung von schlagzähen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl die Herstellung der Hartphase A) als auch die der Zähphase B) in Form einer Perlpolymerisation erfolgt.  
10
4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation der Monomeren der Zähphase B) innerhalb der zuerst gebildeten Hartphase A) in Form einer Perlpolymerisation erfolgt.  
15
5. Verfahren zur Herstellung von schlagzähen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation der Monomeren der Zähphase B) nach Auflösen der Hartphase A) in den Monomeren der Zähphase B) erfolgt.  
20
6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation als Substanzpolymerisation kontinuierlich durchgeführt wird.  
25
7. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Schwefelregler mit mindestens zwei Thiolgruppen im Molekül solche mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen verwendet werden.  
30

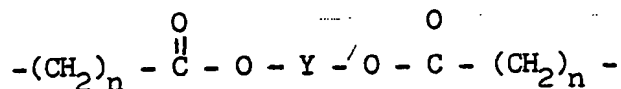
8. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Schwefelregler mit mindestens zwei Thiolgruppen im Molekül durch die Formel I

5



10 worin A für eine Kohlenwasserstoffkette mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen, insbesondere eine Kohlenwasserstoffkette mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen oder einen Rest

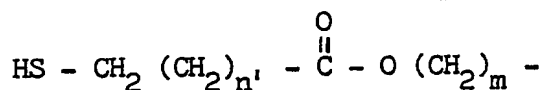
15



20

worin n 0 oder eine Zahl von 1 bis 8, insbesondere 0 oder 1 bis 5 bedeutet und Y für eine Kohlenwasserstoffkette mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen steht, die gegebenenfalls mit Einheiten

25



worin n' die gleiche Bedeutung wie n besitzt und m für 0 oder eine Zahl von 1 bis 8 steht, substituiert ist, wiedergegeben wird.

30

9. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Schwefelregler mit mindestens zwei Thiolgruppen im Molekül Pentaerythrit-tetrathio- glykolat verwendet wird.

10. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Schwefelregler mit mindestens zwei Thiolgruppen im Molekül in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Hartphase A, angewendet wird.
- 5
11. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Pfropfvernetzer aus einem Monomeren mit mindestens zwei polymerisationsfähigen Einheiten verschiedener Reaktivität besteht.
- 10
12. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Pfropfvernetzer einen Allyl-, Methallyl-, Crotyl- oder Vinylester einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure darstellt.
- 15
13. Verfahren gemäß den Ansprüchen 11 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Pfropfvernetzer einen Allyl-, Methallyl-, Crotyl- oder Vinylester der Acryl- oder der Methacrylsäure darstellt.
- 20
14. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Pfropfvernetzer aus einem Monomeren mit drei oder mehr gleichartigen polymerisationsfähigen Einheiten besteht.
- 25
15. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 und 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Pfropfvernetzer drei oder mehr Acryl- und/oder Methacryleinheiten enthält.
- 30

16. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der öllöslichen Radikal-Initiatoren 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren der Hartphase A), beträgt.
- 5 17. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mit der Zugabe der Monomeren in der zweiten Stufe frühestens dann begonnen wird, wenn die Änderung der Polymerisationsgeschwindigkeit mit der Zeit einen
- 10 negativen Wert annimmt.
18. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomeren der Zähphase, die in der zweiten Stufe zugesetzt werden, Ester der Acrylsäure mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoholen darstellen, gegebenenfalls unter
- 15 Zusatz von 0 bis 20 Gew.-% (bezogen auf die Monomeren der zweiten Stufe) von Methacrylsäureestern von C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkoholen.
- 20 19. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Angleichung des Brechungsindex an die Hartphase A) in der Zähphase B) die geeignete Menge eines Monomeren mit höherer optischer Dichte als die Ester der Acryl- und/oder der Methacrylsäure copolymerisiert
- 25 wird.
20. Verfahren gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Angleichung des Brechungsindex der Zähphase B) an die Hartphase A) verwendeten Monomeren neben der polymerisationsfähigen Einheit noch einen
- 30 aromatischen Rest im Molekül enthalten.

21. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Monomeren der in der Hartphase A) polymerisierten Monomeren zu den in der Zähphase B) polymerisierten Monomeren 1 : 0,15 bis 1 : 3, vorzugsweise 1 : 1,5 bis 1 : 0,25 beträgt.
22. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß zur Polymerisation der Zähphase in zweiter Stufe kein weiterer Radikal-Initiator mehr zugesetzt wird.
23. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß das erhaltene Polymerisat mit auf andere Weise hergestellter Polymerisatphase abgemischt wird.
24. Verfahren gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß das erhaltene Polymerisat mit 1 : 0,1 bis 1 : 5 Gew.-Teilen Polymethylmethacrylat und/oder modifiziertem Polymethylmethacrylat abgemischt wird.
25. Verfahren gemäß den Ansprüchen 23 und 24, dadurch gekennzeichnet, daß man die Abmischung mit der auf anderem Wege hergestellten Polymerisatphase unter Scherbeanspruchung durchführt.



## Verfahren zur Herstellung schlagzäher Formmassen

### Gebiet der Erfindung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung schlagzäher Formmassen, speziell glasklarer Formmassen mittels eines zweistufigen Polymerisationsverfahrens.

### Stand der Technik

- 10 Schlagzäh modifizierte Polymerisate sind im allgemeinen Mehrphasenwerkstoffe, die mindestens eine Hart- und eine Zähphase aufweisen. Die Technik bedient sich zur Herstellung schlagzäh modifizierter Polymerisate vor allem der Emul-
- 15 sionspolymerisation, da auf diesem Wege die Herstellung diskreter Zähphasenteilchen umhüllt mit einer Hartphase in einfacher Weise möglich ist. Den Vorteilen, die diesem Verfahren eigen sind (gezielter Aufbau des Latex von innen nach außen), stehen jedoch erhebliche Schwierigkeiten und
- 20 Kosten bei der Isolierung des Polymerisat-Feststoffes gegenüber. Auch ist es nicht immer möglich, die verwendeten Polymerisations-Hilfsstoffe im gewünschten Ausmaß zu entfernen. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, schlag-
- 25 zähe Formmassen auf anderem Wege als durch Emulsionspolymerisation, z.B. durch Substanz- oder Perlpolymerisation herzustellen.

- Bei der Perlpolymerisation werden bekanntlich unlösliche Monomere (disperse Phase) durch Einwirkung mechanischer
- 30 Kräfte (Rührung) in einem Nicht-Lösungsmittel (kontinuier-

liche Phase) verteilt, und in der Regel unter Anwendung nicht-löslicher Initiatoren polymerisiert. Das gebildete Polymerisat ist überwiegend im Monomeren löslich. Unter dem Einfluß der Grenzflächenspannung bildet das Monomere

5 kugelförmige Tropfen. Um die Tropfenform während der Polymerisation zu erhalten und das Zusammenlaufen von Tropfen zu verhindern, setzt man den Polymerisationsansätzen sogenannte "Dispergatoren" (Schutzkolloide) zu, vorzugsweise Substanzen, die sich nach beendeter Polymeri-

10 sation vollständig von dem perlfförmig anfallenden Polymerisat abtrennen lassen.

Als kontinuierliche Phase verwendet man in der Regel Wasser. In der DE-PS 1 620 942 wird ein Verfahren zur

15 Herstellung schlagzäher Perlpolymerisate beschrieben. Bei diesem mehrstufigen Verfahren wird in der ersten Stufe die Perlpolymerisation von Methacrylsäuremethylester (MMA) und/oder Styrol in Gegenwart von Dispergatoren unter Bildung einer wäßrigen Dispersion Y durchgeführt, danach in

20 einer zweiten Stufe in dieser Dispersion Y die Perlpolymerisation einer Monomerenmischung aus C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylacrylaten zusammen mit 0,01 bis 10 Gew.-% eines Vernetzers unter Bildung einer wäßrigen Dispersion X weitergeführt und anschließend in dritter Stufe in dieser Dispersion X die

25 Perlpolymerisation nach Zugabe von MMA und/oder Styrol beendet, wobei die Monomeren in jeder Stufe noch bis zu 50 Gew.-% eines anderen copolymerisierbaren Monomeren enthalten können.

Jede Stufe des Verfahrens soll bis zur vollständigen Polymerisation der vorhandenen Monomeren durchgeführt werden. Das Molekulargewicht der Polymeren kann in bekannter Weise geregelt werden.

5

Auch in der DE-AS 2 438 864 werden schlagzähe Perlpolymerisate vorgeschlagen, die nach einem Zwei-Stufen-Verfahren hergestellt werden. In der ersten Stufe wird die Hartphase, bestehend aus MMA mit 0 bis 40 Gew.-% eines C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Acrylsäureesters und 0 bis 10 Gew.-% eines damit copolymerisierbaren Vinylmonomeren und in zweiter Stufe die Weichphase aus 89 bis 99,9 Gew.-% Acrylsäurealkylester, 0,1 bis 3 Gew.-% Vernetzer und gegebenenfalls Methacrylsäurealkylester polymerisiert. Das Gewichtsverhältnis der in erster Stufe polymerisierten Monomeren zu den in zweiter Stufe polymerisierten muß dabei 100 zu 20 bis 70 betragen.

15

Gemäß JP-OS 80-03423 (vgl. Chem.Abstr. 92, 199258 t) erhält man transparente, wetter- und schlagfeste Polymerisate durch mehrstufige Suspensionspolymerisation, wobei zunächst wiederum die Hartphase, bestehend aus 50 bis 100 Gew.-% Methylmethacrylat, polymerisiert wird und anschließend als Weichphase die Mischung aus Acrylester, 0 bis 10 Gew.-% Alkylmethacrylat, 0,1 bis 3 Gew.-% Vernetzer und 1 bis 30 Gew.-% Comonomer zur Angleichung des Brechungsindex an die Hartphase zugesetzt wird, die Hartphasenteilchen damit imprägniert werden und die Suspensionspolymerisation zu Ende geführt wird.

20

25

30

Transparente, schlagzähe PMMA-Harze sind auch der Gegenstand der JP-OS 78-138 496 (vgl. Chem. Abstr. 90, 122 484q).

Zunächst wird die Hartphase durch Polymerisation in Wasser unter Verwendung eines Redox-Katalysatorsystems aus Regler,

5    Persulfat und einer reduzierten Sulfoxyverbindung in Abwesenheit eines Emulgators bei 80°C hergestellt. Anschließend wird der Emulsion eine Monomermischung zugeetzt, die aus 50 bis 90 Gew.-% Alkylacrylat, 3 bis 40 Gew.-% Methylmethacrylat, 0 bis 40 Gew.-% weiterer ungesättigter Comonomerer, 0,1 bis 5 Gew.-% (Meth)allyl und Crotylester ungesättigter Carbonsäuren und Dicarbonsäuren und 0 bis 5 Gew.-% polyfunktioneller Vernetzungsmittel besteht und das erhaltene Gemisch in Abwesenheit eines Emulgators polymerisiert.

15

Aus der JP-OS 78-36589 (Chem. Abstr. 89, 111232j) sind schlagzähe Massen bekannt, die durch Polymerisation von Methylmethacrylat, gegebenenfalls zusammen mit anderen Monomeren in wässriger Suspension in Gegenwart eines Reglers gefolgt vom Zusatz von 5 bis 40 phr an Monomeren, die ein latexartiges Polymeres bilden, 0,01 bis 2 Mol-% polyfunktionelle Monomere und 0,05 bis 10 Mol-% öllöslichem Peroxid und Polymerisation dieser Mischung erhalten werden.

20

25    Frühere Arbeiten laufen auf die Polymerisation von Monomeren in einer vernetzten Hartphase hinaus.

So ist aus der DE-PS 968 083 ein Verfahren zur Vergrößerung polymerer Körper bekannt, bei dem ein festes, leicht vernetztes Polymerisat aus mindestens einer monomeren Vinyl-

30

verbindung gequollen wird, indem das Polymerisat mit mindestens einer polymerisierbaren flüssigen Vinylverbindung, die von dem Polymerisat absorbiert werden kann und in der das Polymerisat unlöslich ist, in Berührung gebracht wird, daß das gequollene Polymerisat in eine inerte Flüssigkeit eingetaucht wird, die das Polymerisat und das Monomere, mit dem das Polymerisat gequollen wird, nicht löst, und daß das in dem gequollenen Polymerisat vorliegende Monomere, während der Körper in eine nicht-lösende Flüssigkeit eintaucht, polymerisiert wird. Das Verfahren geht somit von isolierten Festkörperpartikeln aus, die man durch Absorption der Monomeren anquellen läßt, die Partikel daraufhin abtrennt und sie in Suspension polymerisiert. Die Durchführung des Verfahrens, ausgehend von den isolierten Festkörperpartikeln in einem nicht-lösenden Medium, wird als ungünstiger angesehen.

Ebenfalls von Partikeln thermoplastischer Materialien wird in der BE-PS 566 994 ausgegangen, wobei man die Partikel geeignete organische Lösungsmittel, wie Kohlenwasserstoffe, Ketone oder Ether aufnehmen läßt.

#### Aufgabe

Die Verfahren des Standes der Technik konnten indessen nicht voll befriedigen. Von besonderer Bedeutung ist die Art der Verknüpfung zwischen Hartphase und Zähphase. Bei den mehr oder weniger zufällig erfolgenden Pffropfungsreaktionen des Standes der Technik bietet sich keine gezielte Möglichkeit, die Verbindung zwischen Hartphase und Zähphase

kontrolliert zu beeinflussen. Damit war auch wenig direkte Einflußnahme auf das u.a. durch die Verbindung zwischen Hartphase und Zähphase geprägte Eigenschaftsspektrum gegeben.

- 5 Die Verfahren des Standes der Technik ließen ferner keinen sicheren Weg erkennen, wie man das "Auseinanderpolymerisieren" von Monomeren mit unterschiedlichem Brechungsindex verhindern könne.

10 Lösung

- 15 Es wurde gefunden, daß durch das erfindungsgemäße Verfahren schlagzähe Formmassen mit sehr guten Eigenschaften hergestellt und die gestellten Aufgaben weitgehend gelöst werden können.

- Das erfindungsgemäße Verfahren besteht in einer Substanz- oder einer Perlpolymerisation in wäßrigem Medium, umfassend in einer ersten Stufe die Polymerisation einer Hartphase A) mit einer Glasatemperatur  $T_g > 25^\circ\text{C}$  bestehend aus 70 bis 100 Gew.-% Methylmethacrylat (MMA) und 0 bis 30 Gew.-% eines Acrylsäureesters eines  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkohols bzw. eines Methacrylsäureesters eines  $C_2$ - bis  $C_8$ -Alkohols und 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer anderer, mit den genannten Estern copolymerisierbarer Vinylmonomere und in einer zweiten Stufe den Zusatz der Monomere der Zähphase B), deren Polymerisate (unabhängig von der Existenz der Hartphase betrachtet) eine  $T_g$  von  $< 25^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $< 10^\circ\text{C}$ , besitzen und deren Polymerisation, wobei die Polymerisation der Hartphase A) in erster Stufe in Gegenwart a) eines
- 20
- 25
- 30

öllöslichen Radikal-Initiators und b) eines organischen Schwefelreglers mit mindestens zwei Thiolgruppen im Molekül erfolgt und die Polymerisation der Zähphase B) in Anwesenheit der Hartphase A) durchgeführt wird, indem man die Monomeren in die vorgebildete Hartphase A) einquellen läßt und die Polymerisation der Monomeren der Zähphase somit im wesentlichen innerhalb der vorgebildeten Hartphase erfolgt. Besonders vorteilhaft ist es dabei, die Polymerisation mit Hilfe des noch in der Hartphase vorhandenen Restinitiators durchzuführen.

Die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) kann z.B. der Literaturstelle Brandrup und E.H. Immergut, "Polymer Handbook", Interscience 1966, pIII-61 bis III-63, oder dem "Kunststoff-Handbuch", Band IX, Herausgeber R.Vieweg und F.Esser, Carl-Hanser-Verlag, München 1975, S. 333-339 und T.G. Fox in "Bull.Am.Physics soc., Vol. I, (3) p 123 (1956) entnommen werden.

Die Glastemperatur  $T_g$  der in Stufe A) polymerisierten Hartphase (unabhängig von der Zähphase betrachtet) liegt in der Regel oberhalb 25°C, vorzugsweise bei 60°C und darüber.

Diese Werte werden durch Anwendung von 70 bis 100 Gew.-% Methylmethacrylat erreicht, wobei 0 bis 30 Gew.-% eines Acrylsäureesters eines  $C_1$  bis  $C_8$ -Alkohols bzw. eines Methacrylsäureesters eines  $C_2$ - bis  $C_8$ -Alkohols copolymerisiert werden können.

Als Beispiele für Alkylester der Acrylsäure seien Methyl-  
acrylat, Äthylacrylat, Propylacrylat, Isopropylacrylat,  
Butylacrylat, insbesondere n-Butyl- und Isobutylacrylat,  
n-Hexylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat sowie Neopentylacry-  
lat genannt.

Als Beispiele für Alkylester der Methacrylsäure mit C<sub>2</sub>- bis  
C<sub>8</sub>-Alkoholen seien Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat,  
Butylmethacrylat, insbesondere n-Butylmethacrylat genannt.

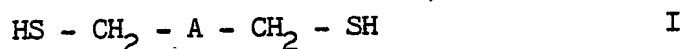
Die genannten Ester können auch in Form von Gemischen  
angewendet werden.

Als Beispiele für andere Vinylmonomere, die in Anteilen von  
0 bis 10 Gew.-% mit den genannten Estern copolymerisierbar  
sind, seien aromatische Vinylverbindungen wie z.B. Styrol  
und dessen Derivate wie  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol,  
sowie Vinylester von aromatischen oder aliphatischen  
Carbonsäuren wie z.B. Vinylacetat, Vinylbenzoat sowie  
Acrylnitril und Methacrylnitril genannt.

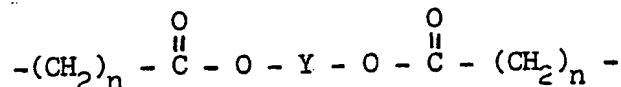
Die Monomeren der Zähphase B) sind dahingehend definiert,  
daß sie als Homo- oder Copolymerisate (unabhängig von der  
Hartphase) eine T<sub>g</sub> von < 25°C, vorzugsweise < 10°C, aufweisen.  
Als Ester der Methacrylsäure kommen die oben genannten  
Ester von C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoholen als Ester der Acrylsäure  
diejenigen von C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoholen auch in Form von  
Mischungen infrage.



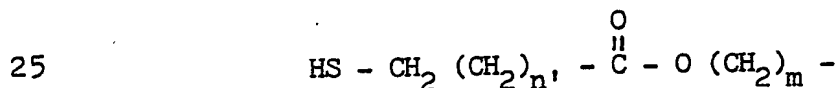
Die Schwefelregler mit mindestens zwei Thiolgruppen im Molekül enthalten im allgemeinen mindestens 2, vorzugsweise mindestens 6 Kohlenstoffatome im Molekül, im allgemeinen jedoch nicht über 40. Vorteilhaft ist z.B. die Anwesenheit eines oder vorzugsweise mehrerer  $\alpha$ -Mercapto-carbonsäure-  
 5 ester im Molekül, vorzugsweise ausgehend von z.B. Polyolen wie dem Glykol, dem Propandiol, dem Glycerin, dem Pentaerythrit u.ä., genannt sei insbesondere das Pentaerythrit-tetrathio-  
 glykolat. Die Schwefelregler mit mindestens 2 Thiolgruppen  
 10 im Molekül können teilweise durch die Formel I



worin A für eine Kohlenwasserstoffkette mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen, insbesondere eine Kohlenwasserstoffkette mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen oder einen Rest



20 worin n 0 oder eine Zahl von 1 bis 8, insbesondere 0 und 1 bis 5 bedeutet und Y für eine Kohlenwasserstoffkette mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen steht, die gegebenenfalls mit Einheiten



worin n' die gleiche Bedeutung wie n besitzt und m für 0 oder eine Zahl von 1 bis 8 steht, substituiert ist, wiedergegeben werden.

30

Der Gehalt an organischen Schwefelreglern bei der Polymerisation der Hartphase in Stufe A) beträgt im allgemeinen 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Hartphase A).

5

Als öllösliche (wasserunlösliche) Radikalinitiatoren a) kommen beispielsweise peroxidische und Azoverbindungen dieses Typs infrage (US-PS 2 471 959). Genannt seien z.B. organische Peroxide wie Dibenzoylperoxid, Laurylperoxid oder Perester wie t-Butyl-per-2-ethylhexanoat, ferner Azoverbindungen wie Azoisobutyronitril u.a. bekannte Initiatoren dieses Typs. Radikalbildner mit höheren Zerfallstemperaturen können zusätzlich verwendet werden, wenn z.B. gegen Reaktionsende die Temperatur gesteigert wird, um

10

15

möglichst vollständige Polymerisation zu erreichen.

Der Anteil der öllöslichen Radikal-Initiatoren beträgt im allgemeinen 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 3 %, besonders bevorzugt  $1,5 \pm 1$  Gew.-%, bezogen auf die Monomeren der Stufe A).

20

Unter den erfindungsgemäß in Stufe B) zur Anwendung kommenden Pfropfvernetzern seien entweder Monomere mit mindestens zwei polymerisationsfähigen Einheiten, aber unterschiedlicher Reaktivität im Molekül oder Monomeren mit mindestens

25

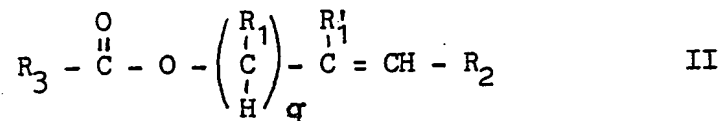
drei gleichartigen polymerisationsfähigen Einheiten im Molekül verstanden (wobei sich die unterschiedliche Reaktivität der an sich gleichartigen polymerisationsfähigen Einheiten, im letzteren Fall vermutlich durch die im Verlauf der Polymerisation eintretende sterische Hinderung

30

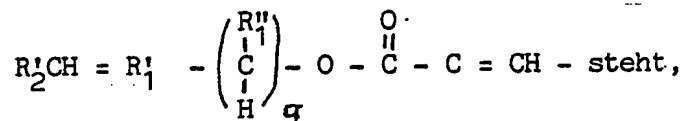
der verbleibenden polymerisationsfähigen Einheiten erklären läßt).

Beide Pfropfvernetzer-Typen (also Monomere mit mindestens zwei polymerisationsfähigen Einheiten aber unterschiedlicher Reaktivität im Molekül und Monomere mit wenigstens drei gleichartigen polymerisationsfähigen Einheiten im Molekül) verbessern die Klarheit der schlagzähen Formmassen. Man kann davon ausgehen, daß mit Hilfe dieser Pfropfvernetzer das Auseinanderpolymerisieren der Monomeren mit unterschiedlichem Brechungsindex verhindert wird. Weiterhin verbessern beide Pfropfvernetzer-Typen im Vergleich zu anderen Vernetzern wie z.B. Butandiololdimethacrylat die thermoplastische Verarbeitbarkeit (z.B. die Extrudierbarkeit) des Materials.

Im besonderen können die Pfropfvernetzer mit mindestens zwei polymerisationsfähigen Einheiten, aber unterschiedlicher Reaktivität durch die allgemeine Formel II



worin  $R_1$  und  $R_2$  für Wasserstoff und für Methyl,  $R_3$  für einen Rest



worin  $R_4$  Wasserstoff oder Methyl bedeutet und  $q$  und  $q'$  für null oder eins und  $R'_1$ ,  $R''_1$  und  $R'_2$  die gleichen Bedeutungen wie  $R_1$  bzw.  $R_2$  besitzen.

Genannt seien z.B. die Allyl-, Methallyl- und Crotylester  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Carbonsäuren wie Allylmethacrylat und Allylacrylat sowie die entsprechenden Methallyl-, Crotyl- und Vinylester. Als Beispiel für Pfropfvernetzer mit drei  
5 gleichartigen polymerisationsfähigen Einheiten im Molekül sei Trimethylolpropantriacrylat genannt.

Die Brechungsindices der Hartphase A) und der Zähphase B) können - je nach Wahl der Monomeren - übereinstimmen oder  
10 voneinander abweichen. Zur Erzeugung von glasklaren Verfahrensprodukten ist es erforderlich, daß die Polymerisate der Hartphase A) und der Zähphase B) wenigstens annähernd denselben Brechungsindex aufweisen. Zur Angleichung des Brechungsindex der Zähphase an die Hartphase können in an  
15 sich bekannter Weise copolymerisierbare Monomere mit abweichenden Beiträgen zum Brechungsindex einpolymerisiert werden, beispielsweise Monomere mit höherer optischer Dichte wie Styrol, seine Derivate und Homologen, wie z.B.  $\alpha$ -Methylstyrol und p-Methylstyrol. Ihr Anteil wird im  
20 allgemeinen im Bereich von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren der Zähphase, liegen.

Die guten mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen schlagfesten Formmassen hängen in erster Linie von der  
25 Verwendung eines Schwefelreglers mit mindestens zwei Thiolgruppen im Molekül in der Hartphase A) ab. Die Art des Vernetzers in der Zähphase B) beeinflußt dagegen sehr stark die optischen und verarbeitungstechnischen Eigenschaften des des Materials. So sind die Produkte bei Verwendung eines  
30 Pfropfvernetzers mit mindestens zwei polymerisationsfähigen

Einheiten aber unterschiedlicher Reaktivität im Molekül oder bei Verwendung von Vernetzern mit mindestens drei gleichartigen polymerisationsfähigen Einheiten im Molekül deutlich klarer als Produkte, die mit anderen Vernetzern erhalten werden.

Auch sind diese Formmassen wesentlich besser extrudierbar als Formmassen, die mit anderen Vernetzern hergestellt worden sind.

10 Die Durchführung des Verfahrens

kann in Anlehnung an die bekannten Verfahrensweisen der Perlpolymerisation bzw. der Substanzpolymerisation erfolgen, wobei die Perlpolymerisation die bevorzugte Ausführungsform ist. Bei der Perlpolymerisation beträgt das Verhältnis von wässriger zu Monomerenphase meist 1,5 : 1 bis 4 : 1.

20 Bei der Durchführung der Perlpolymerisation finden die üblichen Dispergatoren (Verteiler) Anwendung; im allgemeinen in Mengen, die wenige Gewichtsprozent, bezogen auf die Wasserphase, nicht überschreiten.

Als Verteiler kommen z.B. (wasserunlösliche) Salze anorganischer Säuren, wie Bariumsulfat oder Bariumcarbonat, wasserlösliche Oxide wie z.B. Aluminiumhydroxid oder hochmolekulare Naturstoffe oder synthetische Polymere in Frage. Zu der Gruppe der hochmolekularen Verteiler gehören wasserlösliche Kolloide, wie Polyvinylalkohol, teilweise verseiftes Polyvinylacetat, Methylcellulose, Stärke, Gelatine, Pektin, die Alkalisalze der Polyacrylsäure oder die Alkalisalze von Styrol- oder Vinylacetat-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren u.a.

Als Richtwert kann z.B. 1 Gew.-%, bezogen auf die zur Verwendung kommenden Monomeren gelten. Im allgemeinen wird die Perlpolymerisation im Temperaturbereich zwischen 50°C und 95°C durchgeführt. Die Polymerisationsdauer ist in erheblichem Maße von den übrigen Verfahrensparametern abhängig. Sie liegt im allgemeinen im Bereich von 2 bis 10 Stunden.

Das Merkmal, daß die Polymerisation der Monomeren der Zähphase B) unter Verwendung von Pfropfvernetzern innerhalb der zuerst gebildeten Hartphase erfolgt, ist von ausschlaggebender Bedeutung für die Qualität der erfindungsgemäß hergestellten Verfahrensprodukte.

Daher ist auch die Perlpolymerisation von besonderer Bedeutung für dieses zweistufige Polymerisationsverfahren, da es bei der Perlpolymerisation besonders einfach ist, die Monomeren der Zähphase B) in die zuerst polymerisierte Hartphase A) einquellen zu lassen. Besonders vorteilhaft kann es dabei sein, wenn die zuerst polymerisierte Hartphase A) bei Zugabe der Monomeren der Zähphase B) noch soviel Initiator enthält, daß die Monomeren der Zähphase B) mittels des in der Hartphase A) noch vorhandenen Initiators polymerisiert werden können. Sofern es erforderlich sein sollte, den Monomeren der Zähphase noch Initiator zuzugeben, so dient dieser vor allem der Endpolymerisation.

Sofern die zur Perlpolymerisation verwendeten Verteiler ein gutes Einquellen der Monomeren der Zähphase B) in die Hartphase A) gestatten, ist keine Beschränkung erkennbar. Besonders bevorzugt sind die sog. organischen Verteiler wie beispielsweise partiell verseiftes Polyvinylacetat, Alkalisalze von Styrol- oder Vinylacetat-Maleinsäure-Copolymeren

und andere Polymere mit hydrophoben und hydrophilen Gruppen im selben Polymermolekül.

5 Zur Verringerung der Bildung von Emulsionspolymerisat kann der wäßrigen Phase auch Salz, z.B. Kochsalz, zugesetzt werden. Zur Verbesserung der Stabilität der Perlsuspension können auch niedermolekulare Emulgatoren wie z.B. Natrium-

10 Die Größe der Perlpolymerisate kann im Bereich von wenigen  $\mu\text{m}$  bis hin zu einigen Millimetern variieren. In der Regel wird man die Perlgröße, jedoch im Bereich von ca. 20  $\mu\text{m}$  bis ca. 2 mm einstellen, da in diesem Bereich beides gewährleistet ist: 1.) eine große Oberfläche, die ein schnelles Einquellen der Monomeren der Zähphase B) in die zuerst

15 polymerisierte Hartphase A) gestattet und 2.) die Perlen eine Größe aufweisen, die ein einfaches Abtrennen der Perlen aus der wäßrigen Phase zuläßt.

20 Im allgemeinen wird man die Perlpolymerisation der Hartphase A) und die der Monomeren B) nacheinander in ein und demselben Polymerisationsgefäß durchführen. Es kann aber auch so verfahren werden, daß die beiden Polymerisationsstufen nacheinander in zwei verschiedenen Polymerisationsgefäßen durchgeführt werden.

25 Im allgemeinen sind die Monomeren der Hartphase A) bei Zugabe der Monomeren der Zähphase B) zu wenigstens 80 Gew.-% auspolymerisiert. Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Zugabe der Monomeren der Zähphase erst nach dem Geleffekt der 1. Phase erfolgt. Die Monomeren der Zähphase B) werden

30 also zu einem Zeitpunkt zugesetzt, zu dem die größte Polymerisationsgeschwindigkeit der Hartphase vorüber ist. (Zum Gel-Effekt vgl. H. Rauch-Puntigam u. Th. Völker in "Acryl- u. Methacrylverbindungen", Springer-Verlag, 1967).

Wenn auch die zweistufige Perlpolymerisation die bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung schlagfester Formmassen ist, so kann doch die Polymerisation auch so durchgeführt werden, daß zunächst  
5 die Hartphase als Substanzpolymerisation durchgeführt wird und anschließend in die zur Vergrößerung der Oberfläche zerkleinerte Hartphase A) - wenn sie nicht bereits in einer oberflächenreichen Form z.B. einem dünnen Polymerisatfaden hergestellt worden ist - die Monomeren der Phase B) ein-  
10 quellen läßt und anschließend die Monomeren der Zähphase B) in Gegenwart der Hartphase B) polymerisiert.  
Besonders die zweistufige Substanzpolymerisation ist für eine kontinuierliche Polymerisation geeignet.  
Auch kann das Verfahren so durchgeführt werden, daß zunächst  
15 die Polymerisation der Hartphase A) in Form einer Perlpolymerisation durchgeführt wird und anschließend die Polymerisation der Zähphasenmonomeren B) in der Hartphase A) als Substanzpolymerisation durchgeführt wird.

20 Allgemein kann gesagt werden, daß die zweistufige Perlpolymerisation die bevorzugte Ausführungsform darstellt.  
Darüber hinaus sollten jedoch alle anderen Verfahren anwendbar sein, bei denen das Polymerisat direkt in Form  
gut isolierbarer Teilchen mit einer Masse von wenigstens  
25  $10^{-9}$  g/Teilchen anfällt und bei denen die Monomeren der Zähphase B) gut in die zuerst gebildete Hartphase A) eingequollen werden können.



Das Verfahren der Emulsionspolymerisation, bei dem die Kunststoffteilchen in der Regel mit einer Masse von  $< 10^{-12}$  g/Teilchen anfallen, ist demnach ausgeschlossen, da sich bei diesem Verfahren an den eigentlichen Polymerisationsprozeß aufwendige Verfahren zur Isolierung des Polymerisatfeststoffs anschließen, z.B. chemische Fällung, Sprühtrocknung etc.

Das Gewichtsverhältnis der Monomeren der Hartphase A) zu den Monomeren der Zähphase B) sollte im Bereich von 1 : 0,15 bis 1 : 3 liegen, vorzugsweise im Bereich von 1 : 0,25 bis 1 : 1,5.

Im allgemeinen ist es vorteilhaft, einen möglichst großen Anteil der Zähphase B) im Zweistufen-Polymerisat zu erzeugen und anschließend durch Abmischen mit einer thermoplastisch verarbeitbaren Formmasse auf den gewünschten Gehalt der Zähphase abzumischen.

Vorteilhaft wird zum Abmischen eine thermoplastisch verarbeitbare Formmasse aus Polymethylmethacrylat verwendet. Es ist dabei vorteilhaft, wenn das Abmischen unter großer Scherbeanspruchung, z.B. mit Hilfe eines Knetextruders oder Kokneters erfolgt.

Ein Vorscheren des schlagzähen Zweistufen-Polymerisats bringt auch dann für die Verarbeitung Vorteile, wenn das Zweistufen-Polymerisat selbst - ohne Abmischung mit einer anderen Formmasse - verarbeitet werden soll.

Sowohl bei der erfindungsgemäßen Herstellung des Zweistufen-Polymerisats wie auch beim Abmischen mit anderen Formmassen können Zusätze verwendet werden, wie z.B. Lösungsmittel.

oder Weichmacher (z.B. Dioctylphthalat) oder Gleitmittel wie z.B. Cetylalkohol oder Paraffin.

Desweiteren sind Zusätze anderer niedermolekularer Stoffe möglich, wie z.B. Alterungsschutzmittel, Farbstoffe usw.

5

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren erläutern.

Wie an drei Vergleichsbeispielen ohne Verwendung des erfindungsgemäßen organischen Schwefelregler a) mit mindestens zwei Thiolgruppen im Molekül gezeigt werden kann, ist für die mechanischen Eigenschaften der schlagzähen Formmasse die Anwesenheit dieser Komponente von besonderer Bedeutung. Für eine gute Optik der schlagfesten Formkörper und für eine gute Verarbeitbarkeit der Formmasse ist es dazu erforderlich, in der Monomerenmischung B einen Pfropfver-

15

netzer b) zu verwenden. Es werden folgende Bestimmungsmethoden für mechanische Kerngrößen angewendet:

20	VICAT-Erweichungstemperatur	(VST)* nach DIN 53460
	Schlagzähigkeit	(SZ) nach DIN 53453
	Schlagzugzähigkeit	(W/A) nach DIN 53448
	Strangaufweitung	(B)
	Kerbschlagzähigkeit	(KSZ) nach DIN 53448
25	Reißdehnung	nach DIN 53455

#### I. Perlpolymerisation

Für die Perlpolymerisationsansätze wurde eine 0,4 %ige Verteilerlösung verwendet, beispielsweise in situ aus Aluminiumsulfat und Soda erzeugtes Aluminiumhydroxid. Ebenso wurde Polyvinylalkohol in Gegenwart von 0,05 Gew.-% des Natriumsalzes einer C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub>-Alkansulfonsäure verwendet.

30

Beispiel 1

In einem Polymerisationsgefäß, ausgestattet mit Rührer, Rückflußkühler und Innenthermometer, werden 1000 ml Verteilerlösung mit 0,4 % Verteiler vorgelegt.  
5 Zu dieser Wasserphase gibt man unter kräftigem Rühren bei 70°C die Monomer/Initiator/Regler-Mischung A, hergestellt aus:

427 g Methacrylsäuremethylester  
3 g Pentaerythrittetrahydroxyglykolat  
10 6 g Dilauroylperoxid

Man rührt 100 Minuten bei 70°C, anschließend setzt man die Monomerenmischung B zu, hergestellt aus:

210 g Butylacrylat  
45,5 g Styrol  
15 17,5 g Methacrylsäuremethylester  
3,5 g Allylmethacrylat

Es wird weitere zwei Stunden bei 70°C gerührt, danach wird die Temperatur im Reaktionsgefäß zur Vervollständigung der Polymerisation eine Stunde lang auf 90°C erhöht. Danach  
20 wird abgekühlt (sofern Aluminiumhydroxid als Verteiler verwendet worden ist, wird es mit Schwefelsäure aufgelöst), abgesaugt, mit destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet. Anschließend wird das so erhaltene Perlpolymerisat granuliert. Es kann direkt oder nach Abmischung mit weiterem  
25 Polymerisat (z.B. auf anderem Wege hergestelltem Polymethylmethacrylat) gespritzt, extrudiert oder auf einem anderen Wege zu schlagfesten Formkörpern verarbeitet werden.

Hinsichtlich der mechanischen und optischen Eigenschaften  
30 einer Formmasse, hergestellt durch Abmischen von 2 Teilen Polymerisat gemäß Beispiel 1 mit 1 Teil thermoplastisch verarbeitbarem Polymethylmethacrylat siehe Tabelle 1.

Beispiel 2

Man wiederholt den Perlpolymerisationsansatz gemäß Beispiel 1,  
verwendet jedoch in der Monomerenmischung E einen trifunk-  
tionellen Vernetzer.

5

Zusammensetzung der Monomerenmischung A:

427 g Methacrylsäuremethylester

3 g Pentaerythrittetrathioglykolat

6 g Dilauroylperoxid

10

Zusammensetzung der Monomerenmischung B

210 g Butylacrylat

45,5 g Styrol

17,5 g Methacrylsäuremethylester

15

3,5 g Trimethylolpropantriacrylat

Es wird aufgearbeitet wie in Beispiel 1 beschrieben.

Mechanisch und optische Eigenschaften einer Abmischung mit  
Polymethylmethacrylat siehe Tabelle 1.

20

Beispiel 3

Man verfährt wie in Beispiel 1, verwendet jedoch einen  
anderen Pfropfvernetzer in der Monomerenmischung B.

25

Zusammensetzung der Monomer/Initiator/Regler-Mischung A:

427 g Methacrylsäuremethylester

3 g Pentaerythrittetrathioglykolat

6 g Dilauroylperoxid

30

Zusammensetzung der Monomerenmischung B:

210 g Butylacrylat

45,5 g Styrol

17,5 g Methacrylsäuremethylester

5 g Vinylmethacrylat

5

Es wird aufgearbeitet wie in Beispiel 1 beschrieben.

Mechanische und optische Eigenschaften einer Abmischung mit Polymethylmethacrylat siehe Tabelle 1.

10

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Man verfährt wie in Beispiel 3, verwendet jedoch statt des tetrafunktionellen Schwefelreglers einen Regler mit nur einer Thiolgruppe im Molekül.

15

Zusammensetzung der Monomeren/Initiator/Regler-Mischung A:

427 g Methacrylsäuremethylester

1,5 g 2-Ethylhexylthioglykolat

6 g Dilauroylperoxid

20

Zusammensetzung der Monomerenmischung B:

210 g Butylacrylat

45,5 g Styrol

17,5 g Methacrylsäuremethylester

5 g Vinylmethacrylat

25

Man erhält ein Polymerisat, das zwar klare Formkörper ergibt, die mechanischen Eigenschaften werden jedoch gegenüber Beispiel 3 deutlich schlechter. Siehe auch Tabelle 1.

30

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

Man verfährt wie in Beispiel 1, verwendet jedoch statt des tetrafunktionellen Schwefelreglers einen Regler mit nur einer Thiolgruppe im Molekül.

5

Zusammensetzung der Monomeren/Initiator/Regler-Mischung A:

427 g Methacrylsäuremethylester

1,5 g 2-Ethylhexylthioglykolat

6 g Dilauroylperoxid

10

Zusammensetzung der Monomerenmischung B:

210 g Butylacrylat

45,5 g Styrol

17,5 g Methacrylsäuremethylester

15

3,5 g Allylmethacrylat

Man erhält ein Polymerisat, das zwar klare Formkörper ergibt, die mechanischen Eigenschaften sind jedoch gegenüber Beispiel 1 deutlich schlechter. Im Unterschied zur Formmasse gemäß Beispiel 1 ist das Material gemäß Beispiel 5 nicht extrudierbar.

20

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

25

Man verfährt wie in Beispiel 1, verwendet jedoch in der Monomerenmischung B keinen Pfropfvernetzer.

Zusammensetzung der Monomerenmischung E:

210 g Butylacrylat

45,5 g Styrol

30

17,5 g Methacrylsäuremethylester

3,5 g Butandiol dimethacrylat

Man erhält eine Formmasse mit guten mechanischen Eigenschaften, die jedoch trüb. ist. Die Masse ist deutlich schlechter extrudierbar als die Formmasse gemäß Beispiel 1.

Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel)

Man verfährt wie in Beispiel 1, verwendet jedoch in der Phase A keinen multifunktionellen Schwefelregler und in der Phase B keinen Pfropfvernetzer.

Zusammensetzung der Monomer/Initiator/Regler-Mischung A:

427 g Methylmethacrylat  
1,5 g 2-Ethylhexylthioglykolat  
6 g Dilauroylperoxid

Zusammensetzung der Monomerenmischung B:

210 g Butylacrylat  
45,5 g Styrol  
17,5 g Methacrylsäuremethylester  
3,5 g Butandiol dimethacrylat

Man erhält eine Masse, die zu trüben Spritzlingen mit schlechten mechanischen Eigenschaften gespritzt werden kann. Die Masse ist nicht extrudierbar. Vergleiche auch Tabelle 1.

Tab. 1 Charakterisierung der Formmassen, hergestellt durch Abmischen der Perlpolymerisate gemäß den Beispielen 1-7 mit einem thermoplastisch verarbeitbarem Polymethylmethacrylat im Verhältnis 2 : 1

Perlpolymerisat gemäß Beispiel Nr.	Regler in der Hartphase A [Gew.-%]	Vernetzer in der Zähphase B [Gew.-%]	VST [°C]	SZ [KJ/m²]	W/A [J/mm²]	B [%]	Optische Beurteilung
1	0,70 Tetra SH	1,3 AM	95	87	0,90	25	farbl. klar
2	0,70 Tetra SH	1,3 TPTA	96	58	0,64	27	- " -
3	0,70 Tetra SH	1,8 VM	98	65	0,50	20	- " -
4	0,35 Mono SH	1,8 VM	97	40	0,19	41	- " -
5	0,35 Mono SH	1,3 AM	93	46	nb*	nb*	- " -
6	0,70 Tetra SH	1,3 BDDM	93	86	0,86	35	farbl. trüb
7	0,35 Mono SH	1,3 BDDM	92	37	nb*	nb*	- " -

Tetra SH : Pentaerythrittetrahydroglykolat  
Mono SH : 2-Ethylhexylthioglykolat

VST : Vicat-Erweichungstemperatur (nach DIN 53460)  
SZ : Schlagzähigkeit (nach DIN 53453)  
W/A : Schlagzugzähigkeit (nach DIN 53448)  
B : Strangaufweitung

AM : Allylmethacrylat  
TPTA : Trimethylolpropantriacrylat  
VM : Vinylmethacrylat  
BDDM : Butandiol dimethacrylat

\* nicht extrudierbar

3329765



Beispiel 8

Das Perlpolymerisat gemäß Beispiel 1 wird auf einen Knet-  
extruder in Granulatform übergeführt. Es resultiert eine  
5 Formmasse, die zu glasklaren schlagzähen Formkörpern  
gespritzt oder extrudiert werden kann.

	VST	:	80°C
	KSZ*	:	7 - 8 KJ/m²
10	SZ	:	kein Bruch
	W/A	:	1,5 J/mm²
	Reißdehnung ( R )	:	60 %

Optische Beurteilung: farbl. glänzende Plättchen, Licht-  
15 durchlässigkeit > 90 %.

\* Kerbschlagzähigkeit

Beispiel 9

20 Man verfährt wie in Beispiel 1, wählt jedoch ein anderes  
Gewichtsverhältnis von Harthphase A zu Zähphase B:  
Zusammensetzung der Monomeren/Initiator/Regler-Mischung A:

	253	g	Methacrylsäuremethylester
	5	g	Dilauroylperoxid
25	2,2	g	Pentaerythrit-tetrathioglykolat

Zugabe der Monomerenphase B nach 120 Minuten Polymerisation  
bei 70°C.

	Monomerenphase B:	210	g	Butylacrylat
		42,5	g	Styrol
30		17,5	g	Methacrylsäuremethylester
		4,2	g	Allylmethacrylat

Die Perlen werden aufgearbeitet wie in Beispiel 1 beschrieben.  
Nach Abmischen mit einem thermoplastisch verarbeitbarem  
Polymethylmethacrylat im Verhältnis 1 : 1 erhält man eine  
Formmasse, die zu klaren, schlagfesten Formkörpern gespritzt  
5 oder extrudiert werden kann.  
VST: 95°C, KSZ: 3,3 KY/m<sup>2</sup>, SZ: 50 KJ/mm<sup>2</sup>.

#### Beispiel 10

10 Zweistufiges Verfahren zur Herstellung einer schlagfesten  
Formmasse, wobei die erste Stufe in Form einer Perlpoly-  
merisation, die nachfolgende zweite Stufe als Substanzpoly-  
merisation durchgeführt wird.  
Die Polymerisation der Hartphase A erfolgt wie in Beispiel 1  
15 beschrieben. Der Ansatz wird jedoch dreimal so groß gewählt.

Einwaage Hartphase A:	1281 g Methacrylsäuremethylester
	9 g Pentaerythrittetra-
	thioglykolat
20	18 g Dilauroylperoxid

Man polymerisiert unter kräftigem Rühren 120 Minuten bei  
70°C, danach wird abgekühlt, der Verteiler ausgewaschen und  
bei Raumtemperatur getrocknet.  
25 Von der so als Perlpolymerisat erhaltenen Hartphase A nimmt  
man 711 g und gibt sie bei Raumtemperatur unter Rühren in  
die Monomerenmischung B, bestehend aus:

	600 g Butylacrylat
	132 g Styrol
30	45 g Methacrylsäuremethylester
	18 g Allylmethacrylat und
	4 g Dilauroylperoxid

Es wird langsam auf 45°C erhitzt, wobei eine hochviskose Lösung entsteht. Diese hochviskose Lösung wird in 5 gleich große Beutel gefüllt. Die Beutel werden zunächst 30 Minuten bei 55°C, anschließend drei Stunden bei 60°C, danach zwei  
5 Stufen bei 65°C, danach 3 Stunden bei 70°C und schließlich 5 Stunden bei 90°C polymerisiert. Danach werden die Proben abgekühlt und zerkleinert.

Das zerkleinerte Polymerisat wird im Verhältnis 1 : 1 mit  
10 einem thermoplastisch verarbeitbaren Polymethylmethacrylat abgemischt und extrudiert. Aus dem Extrudat werden Prüfkörper gespritzt.

VST: 101°C, SZ: 61 KJ/m<sup>2</sup>, KSZ: 3,2 KJ/m<sup>2</sup>, B: 14,9 %, W/A: 0,53 J/mm<sup>2</sup>, Optik: farblos, klar, glänzend.

15

20

25

30